

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

(8)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 63-048374  
 (43) Date of publication of application : 01.03.1988

(51) Int.CI. C09D 11/02  
 C09D 11/02

(21) Application number : 61-192513

(71) Applicant : RICOH CO LTD

(22) Date of filing : 15.08.1986

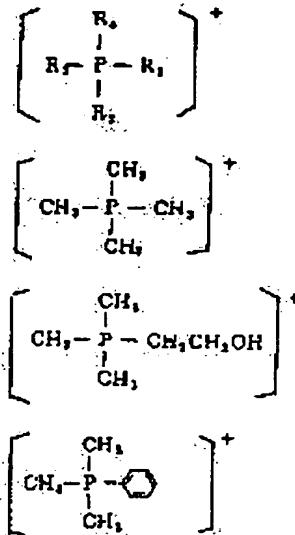
(72) Inventor : MURAKAMI KAKUJI  
 SHIMADA MASARU  
 ARIGA TAMOTSU  
 KAMIMURA HIROYUKI  
 NAGAI KIYOFUMI

## (54) WATER-BASED INK COMPOSITION

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enable the stabilization of printing operation after prolonged stoppage of the printing particularly with an ink jet printer, by incorporating a specified quaternary phosphonium ion into a water-base ink composition used as, e.g., a writing ink, a printing ink or a stamping ink.

**CONSTITUTION:** This water-based ink composition contains a quaternary phosphonium ion of formula I (wherein R<sub>1</sub>WR<sub>4</sub> are each a substituted or unsubstituted alkyl group, or a substituted or unsubstituted phenyl group). Examples of the quaternary phosphonium ions include those of formulas II, III, and IV. It is most desirable that a phosphonium ion be incorporated into this ink composition as a pH modifier comprising phosphonium hydroxide or phosphonium carbonate, or as a counter ion of a dye containing acid groups of, e.g., a sulfonic acid or a carboxylic acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-48374

⑫ Int. Cl.  
C 09 D 11/02

識別記号 101  
P T G

厅内整理番号 A-8721-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 水性インク組成物

⑮ 特願 昭61-192513  
 ⑯ 出願 昭61(1986)8月15日

⑰ 発明者 村上 格二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 島田 勝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 有賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 上村 浩之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 永井 希世文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 出願人 株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	

⑰ 法定代理人

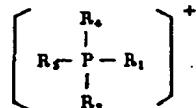
### 明細書

#### 1. 発明の名称

水性インク組成物

#### 2. 特許請求の範囲

##### 1. 下記一般式、



ただし、 $R_1$ ～ $R_5$ は置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表わす。

で表わされる、級ホスホニウムイオンを含有する水性インク組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 技術分野

本発明は水性インク組成物に関するものであり、さらに詳しくはボールペン、サインペン、万年筆等の筆記用インク、及びペンプロッター、インクジェットプリンター、記録計等のプリンタ用インク並びにスタンプインクに関するもの

である。

##### 従来技術

上記の分野で用いられるインクに要求される特性は、染料のインク中の含有量が十分に大きく、印字された画像の濃度が高いこと、画像の耐水性、耐光性が十分に高いこと、粘度、表面張力等の物性値が適正な範囲にあること、長期間保存しても沈殿を生じたり、物性値が変化しないこと、長期間使用を中断した後にも、ペン先やノズルに目詰りを生じることなく正常な印字ができるなど等が挙げられる。これらの特性には相反するものが多い。例えば画質品質を高めるためにインク中の染料の含有量を高めると目詰りを生じ易くなったり、保存中に沈殿を生じ易くなってしまう。また耐水性を向上するために比較的高分子の染料を用いると、粘度が不安定になつたり、目詰りや保存中の沈殿が発生し易かつたりする。これらの問題を解決するために従来溶解性の高い染料の選定、染料を良く溶解する有機溶媒(促進剤)の選定、界面活性

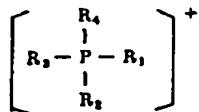
前の検討等多数の検討がなされてきた。これらの検討により一応実用に耐えるインクは開発されている。しかしながら、画像濃度、耐目詰り性は十分に高いとは言えず、これらの向上が望まれている。

### 目的

本発明は、ボールペン、サインペン、記録用ペン、ペンプロッター、インクジェットプリンター等において、画像の耐水性、耐光性に優れ、長期間放置しても沈殿を生じない、高画像濃度を与え、かつ長期間使用を停止しても目詰りしない等のインクに要求される品質を総合的に満足するような水性インク組成物、特にインクジェットプリンターにおいて長期間印字を停止した後の印字を安定に行うことができる水性インク組成物を提供することを目的とする。

### 構成

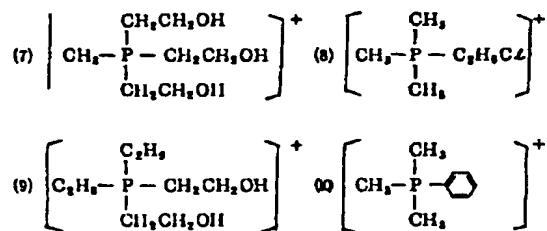
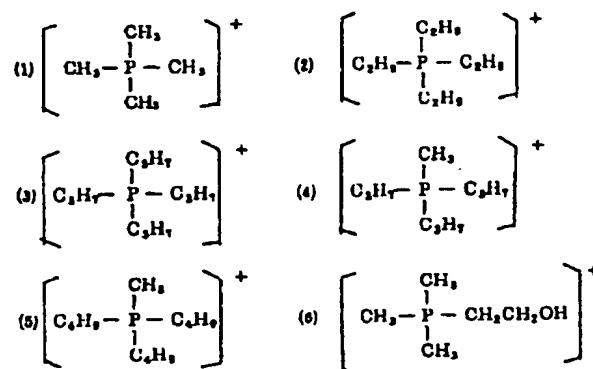
本発明者は前記目的を達成するために試験研究した結果、下記一般式、



(ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

で表わされる第4族ホスホニウムイオンを含有する水性インク組成物を提供することによつて前記目的が達成できることを見出した。

本発明で使用される第4族ホスホニウムイオンの具体例としては



等が挙げられる。

これらのホスホニウムイオンの中で、特に好ましいのはR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>に含まれる既知の数か1ホスホニウム分子当たり1～1.5のものである。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の基はインクに用いる有機溶媒の種類、および量、用いる染料の種類等によつて適当のものを選択する必要はあるが、インク中の25%以上が水分である水性インクにおいては上記の比較的炭素数の少ないホスホニウムが染料の高い溶解性を与える。

ホスホニウムイオンをインク組成物に添加するには、下記のような方法がある。

### (I) pH調整剤として添加する方法

pH値の調整剤として水酸化ホスホニウム、炭酸ホスホニウム等として添加することによつてホスホニウムイオンをインク組成物に添加することができる。すなわち、水酸化ホスホニウム、炭酸ホスホニウム等は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等とおよそ同様の酸塩基解離定数を有しており、従来、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等を用いてインクのpHを調整していたのと同様にホスホニウムを用いて行なうことができる。

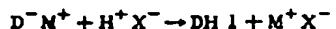
### (II) 染料のカウンターイオンとして添加する方法

-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-OH等の酸性基を有する染料のカウンターイオンとして添加する方法には次のような方法がある。

### (a) 脱析法

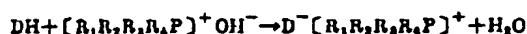
染料がその溶液のpH値を下げた時に沈殿する場合に用いることができる。ホスホニウム以外の陽イオン（一般にはNa<sup>+</sup>）の塩となつてゐる染料〔DM〕を粗雑に溶解し、

塩酸、硫酸、酢酸、硝酸等の酸を加え、逆離型の染料を沈殿させる。



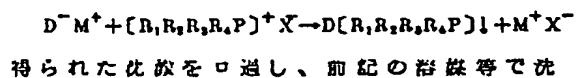
( D = 染料イオン、 N = Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 等の陽イオン、 X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 等の陰イオン )

沈殿を口過、洗浄し、不純物としての N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> を除く。このようにして得られた染料を水酸化ホスホニウムで溶解してインクに用いる。



#### (b) 塩析法

染料を水、水-エタノール混合溶液、水-メタノール混合溶液、水-アセトン混合溶液に溶解しておき、塩化ホスホニウム、酢酸ホスホニウム、硫酸ホスホニウム等のホスホニウム塩を添加して行き、染料をホスホニウム塩として沈殿させる。



塩を用いる。例えば、原料中の酸性化合物を溶解し添加する際に、従来は NaOH を使用して溶解しているところを水酸化ホスホニウムを用いて溶解する方法である。ジアゾ化に用いる NaNO<sub>2</sub> のかわりに [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>NO<sub>2</sub> を用いる。アルカリカツプリングを行なうために従来反応液中に NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えていたが、これに替えてホスホニウム塩を添加する方法等が挙げられる。

#### (c) 抽出法

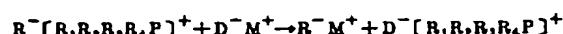
D<sup>-</sup>N<sup>+</sup> と D<sup>-</sup>[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> 又は D<sup>-</sup>H<sup>+</sup> の特定溶媒に対する溶解度の差を利用して得られる D<sup>-</sup>[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> をインクに利用する方法である。例えば、D<sup>-</sup>N<sup>+</sup> の染料を溶解した後、ホスホニウム塩を添加し、溶液中の溶媒を蒸発乾固して染料のホスホニウム塩と M<sup>+</sup> 塩との混合物を得た後、メタノール等の有機溶媒でソックスレー抽出を行ない、メタノールに溶解性の高い染料のホスホニウム塩を得る方法が挙げられる。

争し、 N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> を除く。この染料はそのままインクに用いることができる。

#### (d) イオン交換法

陽イオン交換能のある樹脂または膜を用い染料溶液を樹脂または膜を通過させて直接にホスホニウム塩にしたり、一担、(a)の酸析法のように逆離型にした後、水酸化ホスホニウムで染料のホスホニウム塩を得る。

① イオン交換基のイオンをホスホニウム型にして染料溶液を通過させる。



( R = イオン交換樹脂又は膜のイオン交換基 )

② イオン交換基を H<sup>+</sup> 型にして染料溶液を通過させる。この場合、逆離型の染料の溶解性が高い酸性染料のイオン交換に特に適する。



#### (d) 合成段階でのホスホニウム塩添加法

染料を合成する時の材料にホスホニウム

#### (e) 染料以外のインクへの添加物のカウンターアイオンとして添加する方法

電気伝導性調整剤… 従来 NaCl, LiCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> 等が用いられているが、これらに替えてホスホニウム塩を用いることができる。

防腐剤… テヒドロ酢酸ソーダ、安息香酸ソーダ、2-ピリジンチオールオキサイド・ナトリウム塩、1,2-ベンズイソチアリシン-3-オン・ナトリウム塩等が用いられているが、これらのナトリウム塩に替えてホスホニウム塩を用いる。

界面活性剤… ドデシルベンゼンスルフォン酸・ナトリウム塩等アニオン界面活性剤のナトリウムの代りにホスホニウムを用いる。

キレート剤… EDTA 三ナトリウム塩の代りにホスホニウム塩を用いる。

ホスホニウムイオンをインク組成物に添加するには、pH値の調整剤として水酸化ホスホニウムまたは炭酸ホスホニウムとして添加するか、あるいはスルホン酸、カルボン酸等の酸性基を含む染料のカウンターイオンとして添加するのが最も好ましい。pH調整剤として用いても、他の染料等のインク原料のカウンターイオンとして用いても、ホスホニウムイオンのはほとんどはインク中で解離して  $[R_1R_2R_3R_4P]^{+}$  として存在することには変わりなく、ただ量的な点で通常インク中の陽イオンは染料のカウンターイオンとして存在するものが最も多い。

インク中に含まれるホスホニウム以外の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  等のイオンは出来る限り少ない方が本発明の効果は大きいので、目的に応じて上記のいずれか、又は他の方法により染料のカウンターイオン(陽イオン)をホスホニウムに変えて使用することが好ましい。

#### 〔染料成分〕

本発明に用いられる染料成分としては、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ,

エロー 50, CIダイレクトイエロー 86, CIダイレクトイエロー 144, CIダイレクトオレンジ 26, CIダイレクトレッド 9, CIダイレクトレッド 17, CIダイレクトレッド 28, CIダイレクトレッド 81, CIダイレクトレッド 83, CIダイレクトレッド 89, CIダイレクトレッド 225, CIダイレクトレッド 227, CIダイレクトブルー 15, CIダイレクトブルー 76, CIダイレクトブルー 86, CIダイレクトブルー 200, CIダイレクトブルー 201, CIダイレクトブルー 202, CIダイレクトラツク 19, CIダイレクトラツク 22, CIダイレクトラツク 32, CIダイレクトラツク 38, CIダイレクトラツク 51, CIダイレクトラツク 154 が挙げられ、反応性染料としてはCIリアクティペイエロー 17, CIリアクティペレッド 6, CIリアクティブルー 2 が本発明に用いられる好ましい例である。

上記の染料は一般に市販されているものであるが、これらはナトリウム塩、カリウム塩、ア

-COOH, -OH 等の酸性基を有する染料である。これらの染料の具体例としては、カラーインデックスによる分類によるところの酸性染料、直接染料、反応性染料が挙げられる。

より具体的な例として酸性染料としては CI アシッドイエロー 17, CI アシッドイエロー 23, CI アシッドイエロー 42, CI アシッドイエロー 44, CI アシッドイエロー 79, CI アシッドイエロー 142, CI アシッドレッド 35, CI アシッドレッド 42, CI アシッドレッド 52, CI アシッドレッド 82, CI アシッドレッド 87, CI アシッドレッド 92, CI アシッドレッド 134, CI アシッドレッド 249, CI アシッドレッド 264, CI アシッドレッド 289, CI アシッドブルー 1, CI アシッドブルー 9, CI アシッドブルー 15, CI アシッドブルー 59, CI アシッドブルー 93, CI アシッドブルー 249, CI アシッドブルー 272 等がある。

直接染料としては CI ダイレクトイエロー 33, CI ダイレクトイエロー 44, CI ダイレクトイ

ミン塩、遊離酸の型で市販されている。

染料の中で特に好ましいのは耐水性に優れた直換染料、1分子中に4個以上のスルfonyl 基を含まない染料、トリスアゾ、テトラキシアゾ染料等の比較的分子量の高い染料である。これらの染料を用いて本発明を実施することにより、優れた耐水性の画像が得られ、本発明をより効果的にすることができます。

#### 〔湿润剤成分〕

本発明のインクは溶媒成分として水を使用するものであるが、インク物性を所望の値に調整するため、インクの乾燥を防止するため、染料の溶解性を向上するため等の目的で、下記の水溶性有機溶媒と水とを混合して湿润剤成分として使用する。

すなわち、エチレングリコール、ジニテレングリコール、トリエテレングリコール、ポリエテレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ

ールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等である。これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

これらの中で特に好ましいのはジエチレングリコール、ポリエチレングリコール200～600、トリエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノンであり、これらを用いることにより染料の高い溶解性と水分蒸発防止による目詰り防止の効果を得ることが出来る。

水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

上記の添加物の中で水素イオン以外の陽イオンを含む塩を添加する場合には、添加量を少なくするか、又は陽イオンを水素イオン又は1級ホスホニウムイオンに変えてインクに添加し、インク中の陽イオンの総モル数の30以上が1級ホスホニウムイオンとなることが好ましい。

本発明を下記の実施例によつてさらに詳しく説明するが、本発明はさらに限定されるものでないことを理解すべきである。

#### 実施例1

ダイレクトプラック154(日本化粧社製)の1.5wt%水溶液を作製し、この溶液に疎水性を加えて液のpH値が0.3となるようにした。生じた沈澱を伊達し、水洗および涙過を4回繰返し、最終的に得られた染料の成型遊離体を真空乾燥器で乾燥し、固体として染料を得た。

次にこの成型染料を用いて下記の処理により

#### [その他の添加物]

本発明のインクには上記染料、溶剤の他に下記のような添加剤を加えることができる。

例えば防腐防藻剤としてはデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ビリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペントクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

キレート試薬としては、例えば、エチレングリコール、トリエタノールアミン等である。これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

防錆剤としては、例えば、硬性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライドなどがある。

その他目的に応じて、水溶性紫外線吸収剤、

インクを作製した。

染料(成型)	4wt%
ジエチレングリコール	10wt%
トリエチレングリコール	7wt%
N-メチル-2-ピロリドン	8wt%
トリメチルモノエタノールホスホニウムハイドロオキサイド (例示6のイオン) 10%水溶液	9.8wt%
2-ビリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩	0.2wt%
精製水	残量

インクの物性値は表面張力は53.2dyne/cm(25°C)、粘度2.10c.p.(30°C)、pH 1.02(25°C)であつた。また、インク中のナトリウム塩を発光分析にて測定した結果、ホスホニウムイオンはインク中全陽イオンの74%であることが判つた。

このインクを5台のリコー複合ワードプロセッサリポート5600J用インクジェットプリンタに充填し、印字を行なつたところ鮮明な画線が

得られた。

得られた画像を水に浸漬して耐水性を調べたところ、画像強度は放置前とはほぼ同じであつた。また5台のプリンターを20℃、6ヵ月相湿度の室に使用せず、6ヵ月間放置した後、印字を行なつたところ、正常な印字が可能であつた。

#### 比較例1

実施例1のトリメチルモノエタノールホスホニウムハイドロオキサイドに代えて水酸化ナトリウムを0.32%を添加し、差分だけ水を増した処方のインクを作製した。このインクの物性値は表面張力555dyne/cm(25℃)、粘度210c.p.(30℃)、pH10.1であつた。

このインクを用いて実施例1と同様に試験を行つたところ、初期の印字は正常に行われ鮮明な画像が得られたが、6ヵ月放置後は、5台中4台のプリンターでプリンター中に設けられている噴射位置検出装置により噴射位置が設定範囲内に入らないことが検出され、印字ができなかつた。

#### 比較例2

実施例1のトリメチルモノエタノールホスホニウムハイドロオキサイドに代えて水酸化ナトリウムと同一のモル数を添加したインクを作製した。このインクの物性値は表面張力555dyne/cm(25℃)、粘度212c.p.(30℃)、pH8(25℃)であつた。このインクを用いて実施例1と同様に試験を行なつたところ、初期の印字は正常に行われ、鮮明な画像が得られたが、6ヵ月後は5台の全部のプリンターが目詰りして作動しなかつた。

#### 実施例2

ダイレクトプラック19(オリエント社ウォータープラック200L)を実施例1と同様に処理して、成型の樹型物を得た。この染料を用いて下記の処方のインクを作製した。

染料(樹型)

4wt%

グリセリン	
ポリエチレングリコール200	15wt%
ジエチレングリコールモノアチルエーテル	5wt%
テトラエチルホスホニウムハイドロオキサイド(例示2の化合物)	
20%水溶液	4.04wt%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.5wt%
精製水	残量

#### 比較例3～5

実施例2のテトラエチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えてそれぞれ水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミンをそれぞれテトラエチルホスホニウムハイドロオキサイドと当モル数だけえたインクを作製した。

実施例2および比較例3～5を実施例1と同様に6ヵ月放置後の噴出特性を試験した結果を表1に示す。表1において括りが○のものは噴出したもの、×は噴出しなかつたものである。噴出したものの中で噴出位置で印字可能な範囲

であつたものは噴射位置を○、範囲を超えたものを×とした。また、実施例2のインク中のテトラエチルホスホニウム塩はインク中の全陽イオンの72%であつた。

(以下余白)

プリント 基板	カウンターポイント	特性	実験結果			
			着付位置	着付位置	着付位置	着付位置
プリント 基板	実施例 1 (トリエチルアミン)	○	×	—	×	—
	実施例 2 (テトラブチルアンモニウム)	○	○	×	○	—
	比較例 3 (ナトリウム)	○	×	×	×	—
	比較例 4 (カリウム)	○	○	○	○	—
	比較例 5 (トリエチルアミン)	○	○	—	—	—

またトリエチルアミンを使用したインクは臭気があり、実用に耐えなかつた。

入れた後、取り出してもとのヘッドに取り付けて乾燥前と同様に緩衝液を噴出させて、その吐出量、吐出位置を測定した。結果を表2に示す。吐出量が乾燥前よりも2倍以上減っているものを×、まったく吐出しないものを××、吐出量変化が2倍未満のものを○とした。また吐出したもののうち吐出位置変化が1=未満のものを○、1~3=のものを×、3=以上のものを××と判定した。

#### 比較例 6~11

実施例3のテトラブチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えて、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、トリエチルアミン、トリブチルアミン、水酸化カリウム、テトラブチルホスホニウムハイドロオキサイドを同一モル濃度になるように添加したものを用いて、実施例3と同様のテストをした。結果を表2に示す。

比較例1~11は染料が溶解せず、インクの戻しができず、印字ができない。

#### 実施例 3

染料ダイレクトブルー 154 (散型)	4wt%
ジエチレングリコール	1.5wt%
N-メチル-2-ピロリドン	1.0wt%
ポリエチレングリコール 200	5wt%
テトラブチルホスホニウムハイドロオキサイド 20%水溶液	8.9wt%
精製水	残量

を混合してインクを作製した。

そして、外観が第1図、断面が第2図に示すようなニッケル製ノズル(直径3.0mm)を用意した。1はノズル孔、2は試験インクを示す。これを用いpH値10.0に調製した炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの緩衝水溶液を圧力400気圧でヘッドに取付けたノズルから吐出させ、時間当たりの吐出量および吐出位置(ノズルから50mm離れた位置での)を測定した。

そして、上記組成のインクをノズルに1μLマイクロシリンダで付着させ、そのノズルを50°C、25%RHに調整した恒温恒湿器に5日間

#### 実施例 4

実施例3のテトラブチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えて、テトラメチルホスホニウムハイドロオキサイドを用い、他は実施例3と同様にして試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例 5

実施例3のテトラブチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えて、トリメチルモノエチルホスホニウムハイドロオキサイドを用い実施例3と同様にして試験をした。結果を表2に示す。

#### 実施例 6

染料ダイレクトブルー 86 (散型)	3wt%
ジエチレングリコール	1.5wt%
エチレングリコールフエニルエーテル	3wt%
ポリエチレングリコール 200	10wt%
テトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド 20%水溶液	2.4wt%
精製水	残量

上記組成のインクを調製した。インク中全陽

イオン中の4級ホスホニウムイオンは53%であつた。

このインクを用いて実施例3と同様の試験をした。結果を表2に示す。

## 比較例1-2

実施例6のテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えて水酸化ナトリウムを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

## 比較例1-3

実施例6のテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイドに代えてシクロヘキシリジンを用い、同様の試験をした。結果を表2に示す。

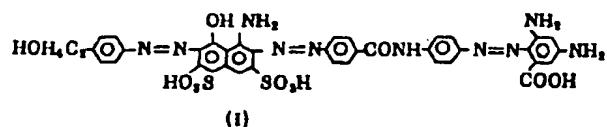
(以下余白)

表 - 2

カウント 染料 イオン 特性	ノズル穴					5
	1	2	3	4	5	
結合位置	結合位置	結合位置	結合位置	結合位置	結合位置	
実施例3テトラプロピルホスホニウム	○	○	○	○	○	○
実施例4テラメチルホスホニウム	○	○	○	○	○	○
実施例5トリメチルホスホニウム	○	○	○	○	○	○
比較例6ナトリウム	○	×	○	○	○	○
比較例7アンモニウム	×	×	×	×	×	×
比較例8トリエチルアミン	○	×	×	○	○	○
比較例9トリプロピルアミン	×	—	○	○	○	○
比較例10カリウム	×	—	○	○	○	○
比較例11テラメチルアンモニウム	—	—	—	—	—	—
実施例6テラメチルホスホニウム	○	○	○	○	○	○
比較例12ナトリウム	○	×	×	○	○	○
比較例13シクロヘキシリジン	○	×	○	○	○	○

实施例 7

下記構造式を有する染料(1)	3wt%
ポリエチレングリコール200	25wt%
テトラメチルホスホニウムハイドロ オキサイド 20wt%水溶液	28wt%
2-ピリジンチオール-1-オキサ イドナトリウム塩	0.3wt%
精製水	残量



上記組成のインクを調整した。このインクを用いて実施例3と同様の試験を行なつた。結果を図3に示す。

此報例 1-4

実施例7におけるテトラメチルホスホニウムハイドロオキサイドの代りに水酸化ナトリウムを用い、同様の試験をした結果を表3に示す。

ノズル #		1	2	3	4	5		
カワ ンタ ーイオン	特性	詰り	位置	詰り	位置	詰り	位置	詰り
		詰り	位置	詰り	位置	詰り	位置	詰り
	実施例1テトラ メチルホスホニ ウム	○	○	○	○	○	○	○
	比較例1リウム	○	○	○	×	○	○	○

功 効

以上述べたように、本発明の水性インク組成物によれば、長期間使用を停止しても目詰りせず、印字を安定に行うことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例、比較例のテストに用いたノズルの断面図、第2図は同断面図を示す。

### 1 ... ノズル孔

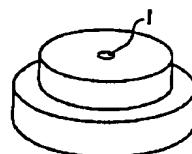
2 ... 気機インク

特許代理人 唐式會社 二三一

代理人 斯理士 月 封

四

第一回



第四圖

